DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 155 070

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	155 070	(44)	12.05.82	Int. Cl.^{3} 3(51)	C 07 F 9/65
(21)	AP C 07 F / 225 732	(22)	16.08.79		
(31)	P2836328.2	(32)	19.08.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Fest, Christa, Dr.; Hoffmann, Hellmut, Prof. Dr.; Hammann, Ingeborg, Dr.; Stendel, Wilhelm, Dr., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstr. 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von N-(O-Ethyl)-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer als Schädlingsbekämpfungsmittel einsetzbarer N-(O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide der Formel I; in der X für Sauerstoff oder Schwefel steht, durch Umsetzung von einem O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphorsäurediesterhalogenid der Formel II, in der X für Sauerstoff oder Schwefel und Hal für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor steht, mit einem Naphthaloxim der Formel III gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und eines Lösungsmittels. – Formeln I bis III –

Verfahren zur Herstellung neuer N-(O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer N-(O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bestimmte N-(O,O-Dialkylphosphoryloxy)-naphthalimide, wie z. B. N-(O,O-diethylphosphoryloxy)-naphthalimid, insektizide Eigenschaften aufweisen (vergleiche J. Econ. Entomol. 55 (1962), 142 - 43).

Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Wirkstoffkonzentrationen, nicht immer zufriedenstellend.

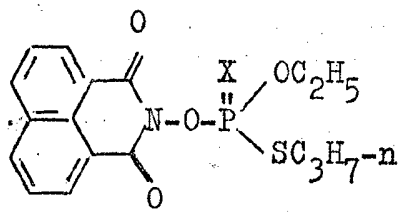
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit verbesserter Wirksamkeit bei der Schädlingsbekämpfung, insbesondere mit verbesserter insektizider Wirksamkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue N-(O,O-Dialkylphosphoryloxy)-naphthalimide herzustellen.

Weiter wurde gefunden, daß man die neuen N-(O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide der Formel (I)

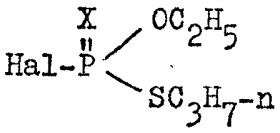


(I),

in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

erhält, wenn man O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphorsäurediesterhalogenide der Formel

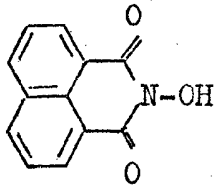


(II),

in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und
Hal für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor steht,

mit Naphthaloxim der Formel



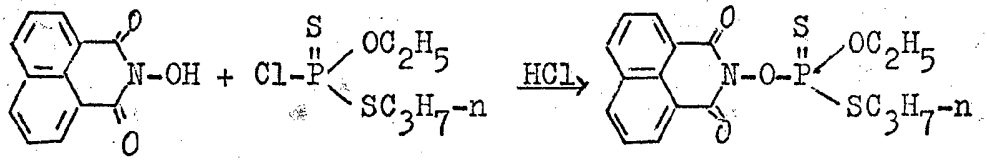
(III)

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch hohe Wirksamkeit bei der Schädlingsbekämpfung, insbesondere durch hohe insektizide Wirksamkeit aus.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß hergestellten N-(O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide eine bessere Wirksamkeit bei der Schädlingsbekämpfung, insbesondere eine bessere insektizide Wirkung als die entsprechenden aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die Produkte gemäß vorliegender Erfindung stellen somit eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man beispielsweise O-Ethyl-S-n-propyl-dithiophosphorsäure-diesterchlorid und Naphthaloxim als Ausgangsstoffe, so kann die Reaktion dieser Verbindungen durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Als Beispiele für die als Ausgangsstoffe zu verwendenden O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphorsäurediesterhalogenide (II) seien genannt:

O-Ethyl-S-n-propyl-thiophosphorsäurediesterchlorid und O-Ethyl-S-n-propyl-dithiophosphorsäurediesterchlorid. Diese Verbindungen sind bereits bekannt.

Ebenso sit das als weitere Ausgangsverbindung zu verwendende Naphthaloxim (III) bekannt.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen N-(o-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide wird bevorzugt unter Verwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solvenzien in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril sowie Carbonsäureamide wie Dimethylformamid.

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise bei 10 bis 80 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe gewöhnlich in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säueakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird eine oder mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Danach gießt man die Reaktionsmischung in Wasser, stellt gegebenenfalls schwach sauer und saugt vom auskristallisierten Produkt ab. Zur Charakterisierung dient der Schmelzpunkt.

Die erfindungsgemäß hergestellten N-(O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimide zeichnen sich durch eine sehr gute Wirksamkeit gegen pflanzenschädigende Insekten aus. Daher können sie mit Erfolg im Pflanzenschutz als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

Auf Grund ihrer guten Wirksamkeit gegen Ektoparasiten können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch im veterinärmedizinischen Bereich verwendet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne

Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.
Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. Blaniulus guttulatus.
Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.
Aus der Ordnung der Symphyla z. B. Scutigerella immaculata.
Aus der Ordnung der Thysanura z. B. Lepisma saccharina.
Aus der Ordnung der Collembola z. B. Onychiurus armatus.
Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.
Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. Forficula auricularia.
Aus der Ordnung der Isoptera z. B. Reticulitermes spp..
Aus der Ordnung der Anoplura z. B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.
Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. Trichodectes spp., Damalinea spp.
Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.
Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.
Aus der Ordnung der Homoptera z. B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporatiorum, Aphis gossypii, Brevisoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae,

Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.
Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp. Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichlplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonellla, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,

Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora etythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder

schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine, wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material, wie Sägemehl, Kokusnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-

Ether, z. B. Alkylarylpolyglykol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es konnen in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe, wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau oder organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe, und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink, verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 bis 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

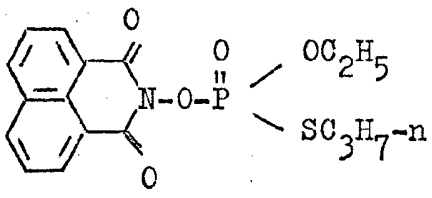
Die Anwendung der erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on und spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

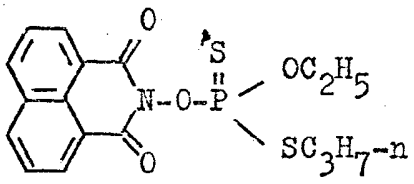
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:



53,3 g (0,25 Mol) Naphthaloxim werden in 200 ml Dimethylformamid gelöst und mit 30 g (0,3 Mol) Triethylamin versetzt. Bei 20 bis 30 °C Innentemperatur werden zu dieser Mischung 50,6 g (0,25 Mol) O-Ethyl-S-n-propyl-thiophosphorsäureesterchlorid tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h gerührt und dann in 1 l Eiswasser gegossen. Es wird kongosauer gestellt, abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation des Rohrproduktes aus Isopropanol erhält man 57 g (60 % der Theorie) N-)O-Ethyl-S-n-propyl-thiophosphoryloxy)-naphthalimid. Schmelzpunkt: 145 °C.

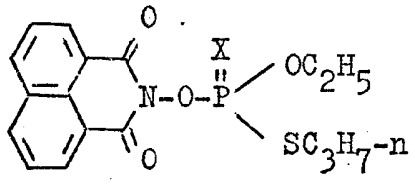
Beispiel 2:



In eine Lösung aus 41 g (0,2 Mol) Naphthaloxim und 22 g (0,22 Mol) Triethylamin in 100 ml Dimethylformamid läßt man 44 g (0,2 Mol) O-Ethyl-S-n-propyl-thiono-thiolphosphorsäurediesterchlorid zügig eintropfen. Hierbei steigt die Innentemperatur von ca. 25 auf 55 °C an. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h gerührt und dann in Wasser gegossen, gut durchgerührt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 75 g (95 % der Theorie) N-(O-Ethyl-S-n-propyl-dithiophosphoryloxy)-naphthalimid. Schmelzpunkt: 135 °C.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von N-(O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphoryloxy)-naphthalimiden der Formel

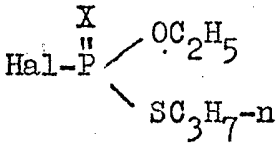


(I),

in der

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

gekennzeichnet dadurch, daß
O-Ethyl-S-n-propyl-(di)-thiophosphorsäurediesterhalogenide der Formel

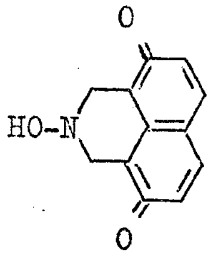


(II),

in der

X für Sauerstoff oder Schwefel und
Hal für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor steht,

mit Naphthaloxim der Formel



III

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt wird.